Ueber

# die Constitution der Einwirkungsprodukte von Harnstoff und Thioharnstoff auf Benzoïn.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

**Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock**

vorgelegt

von

**Karl Schwickerath**

aus Bonn.

---

BONN 1892.

Druck von J. F. Carthaus.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0093

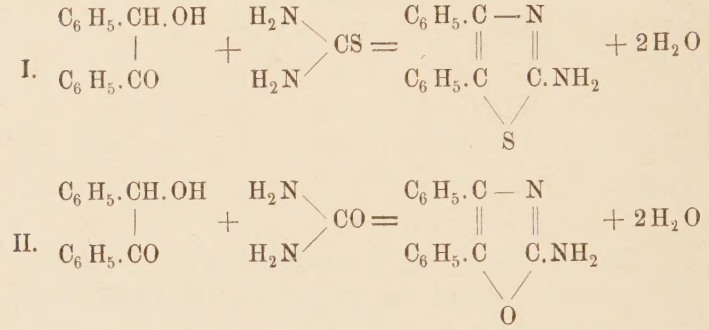
Als vor einiger Zeit Anschütz und Geldermann[1]) sich damit beschäftigten, die Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf Dioxyweinsäure zu studieren, zogen sie im Anschluss an letztere das Benzoïn mit in den Kreis ihrer Untersuchungen.

Anschütz und Geldermann hatten ferner gefunden, dass Benzil sich mit je zwei Molekülen Harnstoff und Thioharnstoff vereinigt. Anders hingegen verhielt sich der dem Benzil entsprechende Ketonalkohol: das „Benzoïn". Dieses gab nur Verbindungen mit je einem Molekül Harnstoff und Thioharnstoff, wenn es mit diesen Körpern längere Zeit im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzt wurde.

Es war wohl denkbar, dass die auf diese Weise erhaltenen Produkte Körper waren, analog denen, welche Hantzsch und seine Schüler gewonnen hatten, als sie $\alpha$-Chloraldehyde beziehungsweise $\alpha$-Chlorketone mit Harnstoff und Thioharnstoff in Reaktion brachten. Und in der That konnten der Analyse gemäss diese neuen Körper nach der von Hantzsch[2]) vorgeschlagenen Nomenklatur ein $\alpha$-$\beta$-Diphenyl-$\mu$-amidothiazol und ein $\alpha$-$\beta$-Diphenyl-$\mu$-amidooxazol sein;

1) Ann. 261, 129 (1891).
2) Ann. 249, 1 (1888).

es wären in diesem Falle die Reaktionen nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Inzwischen hatte Hubacher[1]) bei der Einwirkung von Thioharnstoff auf Bromdesoxybenzoïn einen Körper erhalten, welchen er seiner Bildungsweise nach für ein $\alpha$-$\beta$-Diphenyl-$\mu$-amidothiazol hält und ihm die obige unter II angeführte Constitution zuerteilt.

Dieser Körper schmilzt bei 185°—186° und besitzt einen ausgesprochen basischen Charakter, indem er mit Säuren salzartige Verbindungen giebt.

Das Condensationsprodukt, welches Anschütz und Geldermann durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzoïn und Thioharnstoff erhalten hatten, und welches die gleiche empirische Zusammensetzung $C_{15}$ $H_{12}$ $N_2$ S wie das oben erwähnte $\alpha$-$\beta$-Diphenyl-$\mu$-amidothiazol zeigte, weist ganz andere Eigenschaften auf. Dieses Produkt konnte über 200° erhitzt werden ohne zu schmelzen, es war in Natronlauge löslich, zeigte also, im Gegensatz zu dem Hubach'schen Körper einen sauren Charakter.

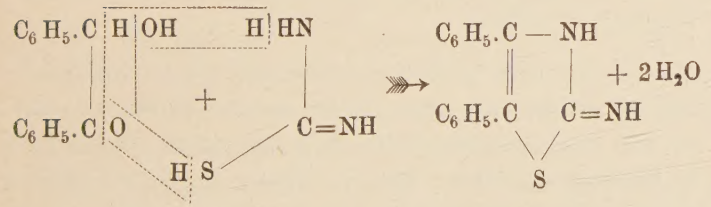
Anschütz und Geldermann hatten demnach einen

1) Ann. 259, 243 (1890).

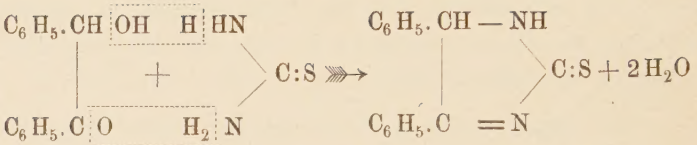
dem Hubach'schen isomeren Körper unter Händen, und es war wohl anzunehmen, dass die Verschiedenheit der Eigenschaften der beiden Substanzen in einer verschiedenen Constitution derselben zu suchen war.

Auf den freundlichen Vorschlag des Herrn Prof. Dr. Anschütz nahm ich die eingehendere Untersuchung der von ihm und Geldermann dargestellten Condensationsprodukte von Benzoïn und Harnstoff, beziehungsweise Thioharnstoff auf. Zunächst handelte es sich darum festzustellen, ob bei der Condensation von Benzoïn und Thioharnstoff der Schwefel des Thioharnstoffs sich an der Ringschliessung direkt beteiligt, wie dies Hubacher bei seinem aus Bromdesoxybenzoïn und Thioharnstoff gewonnenen Thiazol annimmt, — oder ob der Schwefel seine Stellung ausserhalb des Ringes hat. In letzterem Falle kamen dann zwei Möglichkeiten in Betracht: wird der Thioharnstoff im Sinne eines Thiocarbaminsäureamid's — d. h. als symmetrisch construirter — oder wird er als Imidothiocarbaminsäure — als unsymmetrischer Thioharnstoff in Reaktion treten. Hiernach wären für die Condensationsprodukte, wenn ich absehe von der von Hubacher für sein aus Bromdesoxybenzoïn gewonnenes Produkt in Anspruch genommenen Formel folgende Gleichungen zu berücksichtigen:

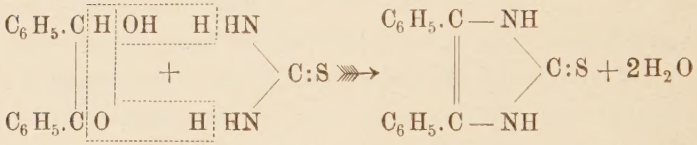
I.



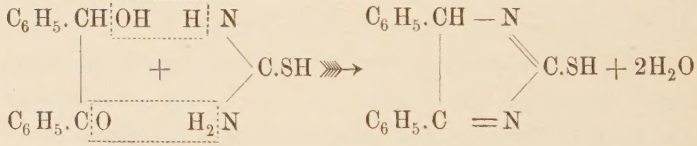
II.



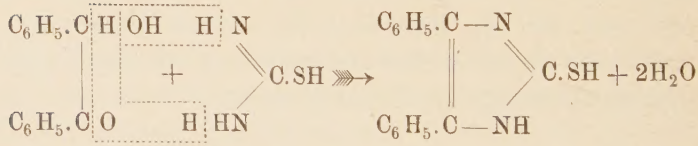
III.



IV.



V.

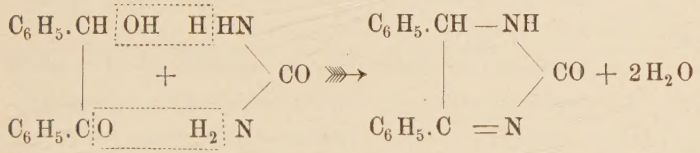


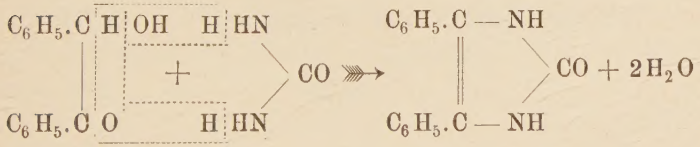
(Der Einfachheit halber seien den einzelnen Gleichungen Nummern beigefügt.)

Da nun das Kondensationsprodukt, wie seine Löslichkeit in Natronlauge zeigt, einen sauren Charakter besitzt, so sind wohl an erster Stelle die beiden letzten Gleichungen in Betracht zu ziehen, denn in diesen ist die entschieden saure „SH“ Hydrosulfyl-Gruppe enthalten. Aber auch bei

Körpern der Formel I, II und III ist es nicht ausgeschlossen, dass hier der Imidwasserstoff der Träger saurer Eigenschaften sein kann, also durch Natrium ersetzbar wäre.

Was den entsprechenden Harnstoffkörper anbelangt, so ist die Möglichkeit des Kondensationsverlaufes schon in engere Grenzen gezogen, da wohl nicht gut anzunehmen ist, dass hierbei der Harnstoff in einer unsymmetrischen Form in Reaktion tritt. Hier kommt also lediglich nur die Stellung des einen Wasserstoffatoms in Frage, ob dieses bei der Condensation am Stickstoff oder am Kohlenstoff seinen Platz behalten wird, wie folgende Gleichungen zeigen:




Bevor ich auf meine Arbeiten selbst näher eingehe, halte ich es für zweckmässig die von mir vorgenommenen Reaktionen in Kürze zusammenzustellen.

Zur Verallgemeinerung der Kondensation von Benzoïn mit Harnstoff und Thioharnstoff habe ich zunächst das Anisoïn und Furoïn mit diesen zu condensiren versucht.

Die übrigen Reaktionen wurden ausschliesslich mit den Benzoïn-Kondensationsprodukten unternommen.

Dieselben wurden begonnen mit der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. Diesen von wenig Erfolg

begleiteten Versuchen reihte sich dann die Einwirkung von Jodmethyl und Jodaethyl an.

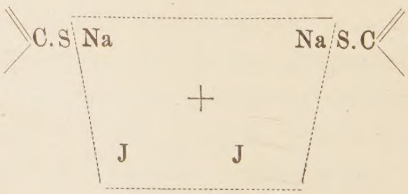
Dass hierbei eine Reaktion stattfinden würde, war leicht denkbar, doch war es zweifelhaft, wo, ob am Stickstoff oder am Schwefel, diese Agentien eingreifen würden. Ueber diese Stellungsfrage musste ich von den Spaltungsprodukten der eventuell neu entstandenen Substanzen bestimmten Aufschluss erwarten, da bei einer Zersetzung dieser, je nach Verlauf der Reaktion Methylamin oder Mercaptan gebildet werden konnte.

Wirkte Jodmethyl am Schwefel ein, so wurde es dadurch schon zweifelhaft, dass das Harnstoffkondensationsprodukt mit Jodmethyl überhaupt reagieren würde.

Im Anschluss an diese Versuche brachte ich Jodmethyl mit der Natriumverbindung des Thioharnstoffcondensationsproduktes zusammen. Hier war eine Einwirkung wohl mit Bestimmtheit zu erwarten.

War die Annahme einer Gruppirung:

nach obiger Gleichung IV und V richtig, war also bei der Natriumverbindung der saure Wasserstoff der SH-Gruppe durch Na ersetzt worden, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, durch Einwirkung von Jod auf dieses Natriumsalz ein Disulfid zu erhalten, wie folgendes Schema zeigt:



Ein solches Disulfid musste sich aber alsdann auch bei der vorsichtigen Oxydation des Thioharnstoffcondensationsproduktes bilden. Daher beschäftigte ich mich daraufhin mit Oxydationen der Condensationsprodukte.

Jedenfalls wurde bei letzteren Versuchen mit dem Thiokörper der Schwefel angegriffen, ob derselbe hier in Form der

$$\diagdown C = S \qquad \text{oder} \qquad \diagdown C.\,SH$$

Gruppe vertreten war. Im ersteren Falle musste ich zu einem Sulfon, im letzteren zu einem Disulfid beziehungsweise zu einer Sulfosäure gelangen.

War ferner in den Condensationsprodukten zwischen den beiden Kohlenstoffatomen die Gruppirung folgende:

$$\begin{array}{l} -CH- \\ \quad | \\ -C\ = \end{array}$$

so konnte das tertiär gebundene Wasserstoffatom zu Hydroxyl oxydirt werden, oder aber es war möglich, dass bei der Gruppirung

$$\begin{array}{l} -C- \\ \quad \| \\ -C- \end{array}$$

glatte Lösung der doppelten Bindung eintrat.

Es gliedert sich sonach meine Abhandlung in folgende Abschnitte:

I. Gewinnung des Ausgangsmaterials:
   a) aus Benzoïn und Thioharnstoff,
   b) aus Benzoïn und Harnstoff.

Anhang:

1. Condensation von Anisoïn mit Thioharnstoff.
2. Condensation von Anisoïn mit Harnstoff.

II. Das Verhalten des Thioharnstoffcondensationsproduktes gegen concentrirte Schwefelsäure.
III. Einwirkung von Natronlauge auf die Condensationsprodukte.
IV. Addition von Jodmethyl an die Condensationsprodukte.
V. Addition von Jodaethyl an die Condensationsprodukte.
VI. Abscheidung der Methyl- und Aethylbase aus den Jodalkyladditionsprodukten.
VII. Einwirkung von Jodmethyl auf die Natriumverbindung des Condensationsproduktes von Benzoïn und Thioharnstoff.
VIII. Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Condensationsproduktes von Benzoïn und Thioharnstoff.
IX. Oxydation des Thioharnstoff- und des Harnstoffcondensationsproduktes:
a) mit Kaliumpermanganat,
b) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

## I. Gewinnung des Ausgangsmaterials.

### a) aus Benzoïn und Thioharnstoff.

Schon Anschütz und Geldermann fanden, dass es bei dieser Condensation nicht notwendig ist, mit dem viel teureren Thioharnstoff zu operiren, sondern Rhodanammonium mit Benzoïn unter denselben Bedingungen das gleiche Produkt liefert. Man nimmt gleiche Moleküle Benzoïn und Rhodanammonium, besser noch letzteres in geringem Ueberschuss, fügt etwas Alkohol hinzu und setzt das Gemenge im geschlossenen Rohr etwa drei Stunden hindurch einer Temperatur von 160° bis 170° aus.

Die Mengenverhältnisse sind nach meinen Erfahrungen am besten die folgenden:

30 g Benzoïn,
12 g Rhodanammonium,
30 ccm Alkohol

für ein Rohr.

Nach dem Erkalten des Rohres scheidet sich das Reaktionsprodukt in grossen, einheitlichen Krystallen aus.

Behufs Reinigung werden diese Krystalle von der nach flüchtigen Schwefelverbindungen riechenden Mutterlauge so viel als möglich mit Hülfe der Saugpumpe getrennt und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Nach dem Trocknen pulvert man dieselben in einer Reibschale und kocht das Krystallpulver zwei bis dreimal mit etwas Alkohol am Rückflusskühler aus. Hierdurch wird das Produkt schon analysenrein.

Zu den meisten meiner Reaktionen wandte ich dieses Condensationsprodukt in noch feiner verteiltem Zustande an, wie es aus seiner alkalischen Lösung mit Salzsäure sich abscheidet.

Der so erhaltene Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Natronlauge, schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Die Alkohol- und Eisessiglösung fluoresciren schwach violett; aus ihnen scheidet sich das Condensationsprodukt in kleinen, prismatischen Kryställchen aus, die über 200° erhitzt werden können, ohne zu schmelzen.

Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure färbt sich der Körper kirschrot und entwickelt reichlich schweflige Säure, besonders beim Erwärmen.

### b. aus Benzoïn und Harnstoff.

Man verfährt genau so wie bei der Gewinnung des entsprechenden Thiokörpers; auch hier thut man gut, einen kleinen Ueberschuss an Harnstoff zu nehmen. Demnach war die Beschickung für ein Rohr die folgende:

30 g Benzoïn,
10 g Harnstoff,
30 ccm Alkohol.

Man erhitzt wiederum im geschlossenen Rohr etwa drei Stunden lang aber auf eine etwas höhere Temperatur, auf 175° bis 180°. Nach dem Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt im Rohre in grossen, etwas gelb gefärbten Krystallen aus.

Das Harnstoffcondensationsprodukt ist viel leichter löslich in Alkohol wie der entsprechende Thiokörper. Man reinigt hier also am besten, nachdem man die Mutterlauge möglichst entfernt hat, durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem es sich mit stark violetter Fluorescenz löst. Aus 99procentigem Alkohol scheidet sich das Produkt in kleinen prismatischen Kryställchen aus, gleich dem Thiokörper, dagegen aus verdünntem Alkohol in schönen, schwach blau fluorescirenden, seidenglänzenden Nädelchen. 1 g Substanz löst sich in etwa 50 ccm 70procentigem heissen Alkohol.

Einen Schmelzpunkt zeigt die Substanz bei 300° noch nicht; auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure tritt eine kirschrote Färbung auf.

## Anhang.

### 1) Condensation von Anisoïn mit Thioharnstoff.

Um Anisoïn mit Harnstoff beziehungsweise Thioharnstoff in Reaktion zu bringen, verfährt man nach denselben Bedingungen wie bei dem entsprechenden Benzoïn, nur bedarf es einer höheren Temperatur.

Man erhitzt äquimolekulare Mengen von Anisoïn und Harnstoff beziehungsweise Thioharnstoff unter Zusatz von etwas Alkohol im eingeschmolzenen Rohr ungefähr vier

Stunden hindurch auf eine Temperatur von 210° bis 215°. Die so erhaltenen Produkte werden nach Entfernung der Mutterlaugen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Thioharnstoffcondensationsprodukt des Anisoïns stellt kleine weisse Nädelchen dar, die selbst in heissem Alkohol schwer löslich sind und die bei 280° noch nicht schmelzen. Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelbgrün.

Analyse:

1) 0,1705 g Substanz gaben 0,40955 $CO_2$ und 0,0839 $H_2O$,
2) 0,21675 g Substanz gaben 17 ccm N bei 11,4° und 750 mm Quecksilberdruck.

Die Werte entsprechen der empirischen Formel

$C_{17} H_{16} N_2 O_2 S$

| berechnet für $C_{17} H_{16} N_2 O_2 S$ | | gefunden 1 | 2 |
|---|---|---|---|
| C | 65,38 | 65,51 | — |
| H | 5,12 | 5,46 | — |
| N | 8,97 | — | 9,25 |

Es hat also ein Molekül Thioharnstoff auf ein Molekül Anisoïn unter Austritt von zwei Molekülen Wasser eingewirkt.

## 2. Condensation von Anisoïn mit Harnstoff.

Die Reaktionsbedingungen habe ich bereits oben mitgeteilt.

Das Condensationsprodukt ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung in kleinen, weissen, verfilzten Nädelchen aus, die auf 280° erhitzt unverändert bleiben.

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich der Körper dunkelgrün.

Die Analyse gab für die empirische Formel $C_{17}H_{16}N_2O_3$ stimmende Werte.

1) 0,1725 g Substanz gaben 0,43735 $CO_2$ und 0,09115 $H_2O$,
2) 0,1656 g Substanz gaben 13,5 ccm N bei 12,9° und 750 mm Quecksilberdruck

| berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_3$ | | gefunden 1 | 2 |
|---|---|---|---|
| C | 68,99 | 69,13 | — |
| H | 5,40 | 5,86 | — |
| N | 9,46 | — | 9,60 |

Der Versuch das Furoïn mit Harnstoff und Thioharnstoff in Reaktion zu bringen war nur von mässigem Erfolge begleitet, infolge der leichten Zersetzbarkeit des Furoïns bei höherer Temperatur.

## II. Das Verhalten des Thioharnstoffcondensationsproduktes gegen concentrirte Schwefelsäure.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich, wie bereits bemerkt, das Thioharnstoffcondensationsprodukt mit dunkelkirschroter Farbe unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure. Letztere Eigentümlichkeit veranlasste mich, diese Einwirkung der Schwefelsäure genauer zu verfolgen. Ich versetzte daher 8 g Substanz mit 40 g conc. Schwefelsäure und erwärmte die dunkelrote Lösung gelinde auf dem Wasserbade so lange, als noch der Geruch nach schwefliger Säure wahrzunehmen war. Sodann wurde die Lösung auf Eisstückchen gegossen, wobei die rote Farbe

verschwand und die Abscheidung eines gelb gefärbten Körpers erfolgte. Dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet. Das so erhaltene Produkt hatte amorphe Beschaffenheit und konnte weder aus Alkohol noch aus Wasser in reinem oder krystallinischem Zustande erhalten werden. Bringt man den Körper in den Vacuumexsiccator, so färbt er sich nach einiger Zeit kirschrot, indem er dabei gleichzeitg erweicht, durchscheinend wird und zähe Beschaffenheit annimmt. Sobald er aber wieder an die Luft gebracht wird, färbt er sich schnell gelb, wird undurchsichtig und spröde.

Auf Zusatz von Alkalikarbonat trat unter Kohlensäureentwicklung Lösung ein, aber diese erstarrte sofort zu einer klaren, dicken, geléeartigen Masse.

Da bei der unerquicklichen Beschaffenheit der Reaktionsprodukte aus ihnen keine wichtige Folgerung für die Constitution des Condensationskörpers gezogen werden konnte, so setzte ich diese Einwirkungsversuche mit concentrirter Schwefelsäure nicht weiter fort.

## III. Einwirkung von Natronlauge auf die Condensationsprodukte.

Kocht man 10 g Thioharnstoffcondensationsprodukt mit 100 g zehnprocentiger Natronlauge einige Zeit am Rückflusskühler, so erfolgt klare Lösung, welche nach dem Erkalten alsbald zu einem Krystallbrei erstarrt, indem sich die neu entstandene Natriumverbindung in schwach gelblich gefärbten, weichen, glänzenden Krystallblättchen abscheidet. Diese wurden mit Hilfe der Saugpumpe möglichst von der Mutterlauge getrennt und schliesslich zwischen Fliesspapier abgepresst.

Ein Auswaschen der Krystalle mit Wasser oder Alkohol konnte nicht stattfinden, weil dadurch die Natriumverbindung zersetzt wird. – Auf demselben Wege eine analoge Natriumverbindung des Harnstoffcondensationsproduktes zu gewinnen ist mir nicht geglückt. Aus diesem Verhalten darf man den Schluss ziehen, dass der Schwefel an der Bildung einer Natriumverbindung den Hauptanteil hat, was für die in der Einleitung als Formel IV und V bezeichnete Constitution sprechen würde.

## IV. Addition von Jodmethyl an die Condensationsprodukte.

1. Versuch: 5 g Thioharnstoffcondensationsprodukt wurden mit 11 g Jodmethyl und 10 g Methylalkohol, also mit einem Ueberschuss von mehr als zwei Molekülen Jodmethyl im geschlossenen Rohr etwa eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Die entstandene Lösung zeigte eine braungelbe Farbe.

Ein Teil dieser Lösung wurde mit etwas Wasser ausgeschüttelt und dann filtrirt. Nach dem Verdunsten dieses wässerigen Filtrates im Vacuum schieden sich weisse, zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln ab, welche Jod enthielten und gegen 200° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmolzen.

2. Versuch: 10 g Substanz wurden mit 12 g (gleich zwei Molekülen) Jodmethyl und 10 g Methylalkohol in ein kleines Kölbchen gegeben und bei Seite gestellt.

Schon nach Verlauf von 10 bis 15 Minuten trat in der Kälte klare Lösung ein und nach einigem Stehen begann die Abscheidung kleiner säulenförmiger Krystalle. Auch diese zeigten einen Jodgehalt und schmolzen, wie die

oben aus Wasser erhaltenen Nadeln bei 200° zu einer rotbraunen Flüssigkeit.

3. Versuch: 10 g Substanz wurden mit 20 g Methylalkohol und 6 g Jodmethyl, was genau „einem Molekül" Jodmethyl gleichkommt, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler einige Minuten gelinde erwärmt, bis Lösung eintrat; diese wurde in ein vorgewärmtes Erlenmeyer-Kölbchen noch heiss filtrirt und bei Seite gestellt.

Nach einiger Zeit hatten sich aus dieser Lösung prachtvolle, grosse, säulenförmige Krystalle abgeschieden, die vollkommen farblos waren, während die Mutterlauge ganz schwach gelb gefärbt war. Auch diese Krystalle ergaben einen Jodgehalt und schmolzen bei 200°.

Es ist nicht notwendig, das Jodmethyl-Einwirkungsprodukt behufs einer weiteren Reinigung umzukrystallisiren, auch nicht ratsam, da hierbei stets, wenn auch nur in geringem Maasse, eine Zersetzung stattfindet.

Die Krystalle scheiden sich in solcher Reinheit aus, dass ein Abwaschen derselben mit etwas Alkohol genügt, um sie analysenrein zu erhalten.

Dem Schmelzpunkt nach schienen die drei oben erhaltenen Produkte identisch zu sein.

Dieses Jodmethyleinwirkungsprodukt ist in Alkohol und in wenig Wasser fast ohne Zersetzung löslich; scheidet sich aus Wasser in weissen, blattartigen Nadeln, aus Methylalkohol in säulenförmigen Krystallen aus, welche Alkohol eingeschlossen halten. Beim Erhitzen auf 180° bis 190° färbt sich dasselbe gelb bis rotbraun und schmilzt gegen 201° bis 202°.

Zur Bestimmung des Krystallalkohols wurden die Krystalle bis zum constanten Gewicht im Wassertrockenschrank einer Temperatur von 90° bis 100° ausgesetzt.

Hierbei verloren 3,7452 g Substanz 0,3084 g Methylalkohol.

| berechnet für $C_{15}H_{12}N_2S.CH_3J + CH_4O$ | gefunden |
|---|---|
| 8,45 % | 8,23 % |

Die Analyse der vom Methylalkohol befreiten Substanz gab mir auf ein glattes Additionsprodukt von einem Molekül Jodmethyl an ein Molekül des Condensationsproduktes: $C_{15}H_{12}N_2S$. $CH_3J$ genau stimmende Zahlen.

(Die Verbrennung geschah mit Bleichromat und vorgelegter frisch reducirter Silberspirale.)

1) 0,3440 g Substanz gaben 0,6160 $CO_2$ und 0,1211 $H_2O$,
2) 0,2975 g Substanz gaben 0,53105 $CO_2$ und 0,1055 $H_2O$,
3) 0,2310 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 18,9° und 766 mm,
4) 0,3249 g Substanz gaben 0,1883 Ba $SO_4$,
5) 0,1954 g Substanz gaben 0,1153 Ag J.

| berechnet für $C_{15}H_{12}N_2S.CH_3J$ | | gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C | 48,73 | 48,83 | 48,68 | — | — | — |
| H | 3,80 | 3,91 | 3,93 | — | — | — |
| N | 7,10 | — | — | 6,99 | — | — |
| S | 8,12 | — | — | — | 7,96 | — |
| J | 32,23 | — | — | — | — | 31,88 |

Herrn Prof. Hintze, der die Freundlichkeit hatte, die krystallographische Untersuchung der aus Methylalkohol erhaltenen Krystalle zu übernehmen und dieselbe unter seiner

Leitung durch Herrn Dr. Milch hat ausführen lassen, spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Er machte mir darüber folgende Mitteilung:

„Die Krystalle wurden als rhombisch berechnet, weil die Messungsresultate der verwitterten Krystalle sich innerhalb der durch die Flächenbeschaffenheit vergrösserten Beobachtungsfehler auf dieses System beziehen lassen. Eine Prüfung auf optischem Wege war wegen der Verwitterung der Substanz unmöglich; es ist also nicht ausgeschlossen, dass die Substanz monosymmetrisch mit sehr starker Annäherung an die rhombische Symmetrie krystallisirt."

„Krystallsystem: rhombisch. Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0{,}90199 : 0{,}72716.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \infty \breve{P} \infty \ (100),$$
$$m = \infty P \ (110),$$
$$n = \infty \breve{P} 2 \ (120),$$
$$r = \bar{P} \infty \ (101)$$

Winkeltabelle:

| | berechnet | gemessen |
|---|---|---|
| $m : m = 110 : 1\bar{1}0 =$ | — | $84^0\ 6'$, |
| $n : n = 120 : 1\bar{2}0 =$ | $58^0\ 0'$ approx. | $58^0\ 26'$, |
| $r : r = 101 : \bar{1}01 =$ | — | $77^0\ 45'$, |
| $m : r = 110 : 101 =$ | $62^0\ 13'$ | $62^0\ 11^1/_2'$. |

„Die Krystalle sind säulenförmig nach der Vertikalen ausgebildet; herrschend ist m (110), gross r (101), untergeordnet n (120) und a (100)."

Für eine optische Untersuchung war das Material seiner fortgeschrittenen Verwitterung wegen durchaus ungeeignet."

Klinger und Bernthsen[1]) hatten schon früher die Beobachtung gemacht, dass Thioharnstoff glatt und in der

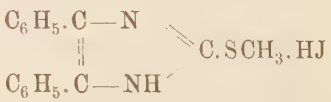
1) Ber. d. d. chem. Ges. 11, 492 (1878).

Kälte ein Molekül Jodmethyl addirt und schliessen sich, was den Verlauf der Addition anbetrifft, der Ansicht von Claus[1]) an, dass dieselbe nach folgender Gleichung erfolgt:

Rathke[2]) hingegen, welcher auf Diphenylthioharnstoff Bromaethyl einwirken liess, nimmt den Verlauf der Addition bei den alkylirten Thioharnstoffen nach folgender Gleichung an:

Er spricht also in diesem Falle dem Thioharnstoffe die unsymmetrische Formel zu.

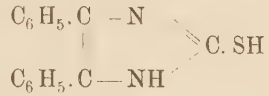
Wie meine weiteren Versuche ergeben werden, hat bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Thioharnstoffcondensationsprodukt die Addition ganz nach der Rathke'schen Auffassung stattgehabt und käme demnach dem Additionsprodukte folgende Constitutionsformel zu:



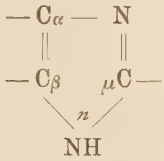
Es sei mir einstweilen, der Einfachheit halber gestattet, zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine doppelte Bindung anzunehmen, die eventuelle Stellung des Imidowasserstoffs am Kohlenstoff also bis auf weiteres unberücksichtigt zu lassen. Dem direkten Condensationsprodukte aus Benzoïn

1) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 43 (1875). Ann. 179, 146 (1876).
2) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 772 (1879). 14, 1778 (1881).

und Thioharnstoff entspräche alsdann die bereits Eingangs erwähnte Formel V:



enthielte also folgenden Kern:



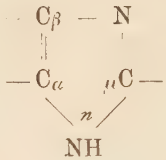
Für eine Körperklasse dieser Zusammensetzung, zu denen die Glyoxaline gehören, hat Hantzsch[1]) den Namen Imidaozle vorgeschlagen, indem er unter „Azole“ alle diejenigen N-haltigen Verbindungen vom Typus des Pyridins zusammenfasst, in welchen eine Doppel-Methingruppe „$(CH_2)$“ des Pyridinringes durch ein anderes zweiwertiges Radikal, also hier durch die Imido-Gruppe vertreten ist.

Die einzelnen Stellungen der vertretbaren Wasserstoffatome bezeichnet er, wie bereits im obigen Kern vermerkt mit $\alpha$, $\beta$, $\mu$ und $n$. Mit „$\mu$“ (meso) den Platz zwischen dem tertiären Stickstoff und dem zweiwertigen Bestandteil, mit „$n$“ den Wasserstoff der Imidogruppe. Was die beiden übrigen Stellungen anbetrifft, so wünscht Claisen[2]) neuerdings, man möge bei der Benennung dieser, der Consequenz halber, vom zweiwertigen Bestandteil des Ringes ausgehen, wie solches bisher bei allen fünfgliedrigen Ringen geschehen sei. Trage ich diesem wohlberechtigten Einwand Rechnung,

1) Ann. 249, 1 (1888).

2) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3905 (1891).

so wäre das Schema für den Imidazol- oder Glyoxalin-Ring nun folgendes:




und wäre sonach das Condensationsprodukt von Thioharnstoff und Benzoïn:

„α-β-Diphenyl-imidazolyl-μ-sulfhydrat“ oder
„α-β-Diphenyl-glyoxalin-μ-sulfhydrat“

und obiges Jodmethyladditionsprodukt das jodwasserstoffsaure Salz eines α-β-Diphenylglyoxalin-μ-methylsulfid's.

Anknüpfend hieran behandelte ich das Harnstoffcondensationsprodukt mit Jodmethyl. Es wollte mir jedoch nicht gelingen Jodmethyl mit diesem in Reaktion zu bringen, selbst nachdem ich im geschlossenen Rohr die Temperatur auf 170° bis 180° steigen liess und einen reichlichen Ueberschuss von Jodmethyl anwandte.

## V. Addition von Jodaethyl an die Condensationsprodukte.

Da Jodmethyl auf α-β-Diphenylglyoxalin-μ-sulfhydrat schon in der Kälte reagirt hatte, so liess ich auch hier 3 g α-β-Diphenylglyoxalin-μ-sulfhydrat mit 5 g Jodaethyl (gleich ein Molekül) und 6 g Aethylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Erst nach Verlauf von 24 Stunden trat klare Lösung ein, war also die Reaktion beendet, während Jodmethyl sich schon nach einigen Minuten vollständig addirt hatte.

Krystalle schieden sich aus der Lösung selbst bei längerem Stehen nicht aus. Ich brachte daher die Lösung in's Vacuum, um dieselbe hier langsam verdunsten zu lassen. Doch auch jetzt erfolgte noch keine Abscheidung von Krystallen, im Gegenteil, es blieb schliesslich eine zähe, schmierige, braunrote Masse zurück, die allerdings bei längerem Verweilen im Vacuum fest und spröde wurde, an die Luft gebracht aber alsbald wieder erweichte.

Diese Masse kochte ich mit wenig Wasser aus und filtrirte vom Rückstand. Aus dem wässerigen Filtrate schieden sich nach dem Erkalten weisse, blattartige Nadeln aus, ganz von demselben Habitus wie das entsprechende Jodmethyladditionsprodukt aus Wasser krystallisirt. Doch sind diese Nadeln wenig beständig, indem sie sich unter Zersetzung bald gelb bis braun färben.

Von einer Analyse nahm ich daher Abstand.

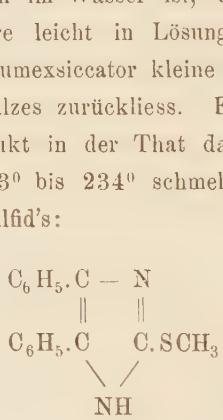
Auf den Harnstoffcondensationskörper wirkt Jodaethyl nicht ein.

## VI. Abscheidung der Methyl- und Aethylbase aus den Jodalkyladditionsprodukten.

Schon bei dem Versuche das Jodmethyladditionsprodukt in Wasser zu lösen, machte ich die Beobachtung, dass durch viel Wasser und besonders beim Kochen damit eine Zersetzung der Substanz erfolgte. Die Krystalle zerfallen dabei in weisse Flocken und das Wasser nimmt saure Reaktion an.

Es wurden 5 g Jodmethyladditionsprodukt mit ungefähr 800 ccm Wasser einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, dann soviel Alkohol zugesetzt, dass Lösung erfolgte und filtrirt. Aus diesem Filtrate schieden sich nach dem Erkalten weisse Nädelchen ab, welche bei 233° bis 234° schmolzen

und keine Jodreaktion mehr gaben. Die Mutterlauge, welche stark sauer reagirte, wurde im Vacuum der Destillation unterworfen, wobei sich herausstellte, dass dieselbe nur aus Wasser, Alkohol und Jodwasserstoffsäure bestand. Es war also durch das Kochen mit vielem Wasser glatt Jodwasserstoffsäure abgespalten worden und mussten dem zurückbleibenden Produkte basische Eigenschaften zukommen. Dass dem so war, erhellt daraus, dass diese Substanz, die als solche fast unlöslich im Wasser ist, auf Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure leicht in Lösung ging, welche beim Verdunsten im Vacuumexsiccator kleine Nädelchen des chlorwasserstoffsauren Salzes zurückliess. Folglich war das Jodmethyladditionsprodukt in der That das jodwasserstoffsaure Salz dieses bei 233° bis 234° schmelzenden $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-methylsulfid's:



Nach dieser Erfahrung war nunmehr die weitere Gewinnung der Methylbase eine einfachere geworden, da ich in der direkten Lösung von Jodmethyl und $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat die Jodwasserstoffsäure nur durch Natronlauge zu binden brauchte.

10 g $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat wurden mit 6 g Jodmethyl und 25 g Methylalkohol bis zur Lösung am Rückflusskühler erwärmt, dann in ungefähr 200 ccm Wasser gegossen und hierzu verdünnte Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion gesetzt. Die Abscheidung der Methylbase erfolgte sofort, und wurde dieselbe nach dem Abfiltriren

und Auswaschen mit Wasser aus verdünntem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt.

Die so erhaltenen Krystalle schmelzen bei 233° bis 234° und stellen kleine, feine, weisse Nädelchen dar, die aus absolutem Alkohol krystallisirt einen Stich in's Bläuliche zeigen.

In Wasser ist die Methylbase fast unlöslich, schwer löslich in siedendem Aether und Chloroform, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol. Mit Platinchlorid giebt die salzsaure Lösung einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag.

Die Analyse gab mir für die Methylbase auf die empirische Formel $C_{16}H_{14}N_2S$ stimmende Werte:

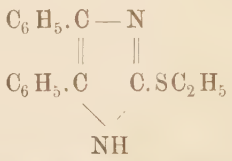
1) 0,18255 g Substanz gaben 0,4828 g $CO_2$ und 0,0924 g $H_2O$.
2) 0,20086 g Substanz gaben 0,5324 $CO_2$ und 0,10012 $H_2O$.
3) 0,3044 g Substanz gaben 28,10 ccm N bei 21° und 759 mm.
4) 0,2559 g Substanz gaben 0,2162 $BaSO_4$.

| berechnet für $C_{16}H_{14}N_2S$ | | gefunden 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 72,18 | 72,13 | 72,28 | — | — |
| H | 5,26 | 5,62 | 5,53 | — | — |
| N | 10,52 | — | — | 10,57 | — |
| S | 12,03 | — | — | — | 11,60 |

Bei der Gewinnung der homologen Aethylbase verfuhr ich auf die gleiche Weise: 15 g $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat wurden mit 10 g Jodaethyl und 30 g Aethylalkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange erwärmt

bis Lösung eintrat; diese wurde dann in Wasser gebracht und mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Sofort erfolgte auch hier die Abscheidung der Aethylbase. Diese wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und zur vollständigen Reinigung mehrere Male aus 90 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Sie stellt alsdann kleine, weisse Nadeln vor, die bei 181° bis 182° schmelzen.

Die Constitution der Aethylbase wäre folgende:



In der That lieferte die Analyse hierfür stimmende Zahlen:

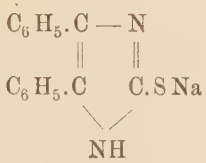
1) 0,2638 g Substanz gaben 0,70815 $CO_2$ und 0,1460 $H_2O$,
2) 0,1920 g Substanz gaben 0,5148 $CO_2$ und 0,1050 $H_2O$,
3) 0,33895 g Substanz gaben 29 ccm N bei 11° und 742 mm,
4) 0,35015 g Substanz gaben 0,2789 $BaSO_4$.

| berechnet für $C_{17}H_{16}N_2S$ | | gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| C | 72,86 | 73,12 | 72,88 | — | — |
| H | 5,71 | 6,10 | 6,07 | — | — |
| N | 10,00 | — | — | 9,99 | — |
| S | 11,42 | — | — | — | 10,95 |

Beiläufig sei hier noch bemerkt, dass sowohl die Methylbase als auch die Aethylbase mit Kali im Silbertigel verschmolzen reichlich Mercaptan entwickeln, was wiederum ein entschiedener Beweis ist für die Bindung der Methyl- beziehungsweise Aethyl-Gruppe an den Schwefel.

## VII. Einwirkung von Jodmethyl auf die Natriumverbindung des Condensationsproduktes von Benzoïn und Thioharnstoff.

Kommt der erhaltenen Natriumverbindung des Thioharnstoffcondensationsproduktes die folgende Formel zu:



so musste ich durch Einwirkung von Jodmethyl auf diese direkt zur obigen Methylbase kommen.

Zu dem Zwecke wurden 8 g Natriumsalz mit 20 g trocknem Methylalkohol angeschüttelt und 9 g Jodmethyl zugeführt. Die Masse ballte sich unter schwacher Erwärmung zu einem festen Klumpen zusammen.

Noch kurze Zeit wurde dieses Gemenge auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, sodann abfiltrirt, und der Rückstand einige Male mit Wasser ausgewaschen. Im Filtrate fand sich reichlich Jodnatrium vor. Durch Umkrystallisation aus Alkohol wurde der Rückstand gereinigt und stellt so kleine, weisse Nädelchen dar, die bei 233° bis 234° schmolzen, denselben Schmelzpunkt also zeigten wie die oben beschriebene Methylbase.

Um aber den sicheren Beweis der Identität dieses Körpers mit der Methylbase zu erbringen, unterzog ich denselben einer Analyse, die mir folgende Werte ergab:

1) 0,20195 g Substanz gaben 0,53305 $CO_2$ und 0,0994 $H_2O$,
2) 0,2842 g Substanz gaben 25,75 ccm N bei 11,6° und 752 mm.

| berechnet für $C_{16}H_{14}N_2S$ | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 |
| C | 72,18 | 71,98 | — | — |
| H | 5,26 | 5,46 | — | — |
| N | 10,52 | — | 10,71 | — |

Es steht demnach ausser Zweifel, dass der Natriumverbindung des Thioharnstoffcondensationsproduktes die ihr oben zugedachte Formel zukommt.

Dieses Resultat steht in vollem Einklang mit der Anschauung Rathke's, der infolge der Löslichkeit der phenylirten Thioharnstoffe in Natronlauge, im Thioharnstoff eine „SH" Hydrosulfyl-Gruppe annimmt. — Eine noch weitere Bestätigung findet diese Auffassung der Natriumverbindung durch den im folgenden Abschnitte gemachten Versuch.

## VIII. Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Condensationsproduktes von Benzoïn und Thioharnstoff.

Die Bildung der Disulfide durch Einwirkung von Jod auf Mercaptide ist bekannt.

Da nun nach der bisher für das Thioharnstoffcondensationsprodukt angenommenen Constitution, dieses mit einem Mercaptan und die Natriumverbindung desselben mit einem Mercaptide verglichen werden kann, so musste ich folgerichtig auch mit Hülfe von Jod zu einem Disulfid gelangen.

Der Versuch hat diese Vermuthung vollkommen bestätigt.

5 g Natriumsalz wurden mit 50 g wasserfreiem Alkohol in einem kleinen Kolben vermischt und hierauf die berechnete Menge Jod: 2,5 g in Alkokol gelöst, allmählich zu-

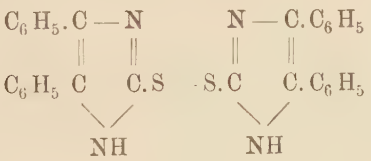
gefügt. Das Natriumsalz wurde in einen intensiv gelb gefärbten Körper umgewandelt, welcher abfiltrirt, zuerst mit wenig Alkohol und dann mit Wasser mehrere Male ausgewaschen wurde.

Das Filtrat ergab einen reichlichen Gehalt an Jodnatrium.

Der gelbe Rückstand wurde am Rückflusskühler in siedendem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich nach dem Erkalten seidenglänzende, intensiv gelb gefärbte Krystallnadeln aus, die bei 300° sich braun bis schwarz färbten, ohne zu schmelzen, in Wasser unlöslich, selbst in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich waren.

Da sich bei einer Analyse herausstellte, dass die Substanz sehr schwer zu verbrennen war, so wurde dieselbe zuvor nach dem Verfahren von Zincke innig mit gepulvertem Bleichromat gemischt und im Sauerstoffstrome verbrannt.

Die so erhaltenen Analysen ergeben mit Bestimmtheit, dass sich das $\alpha$-,$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-disulfid gebildet hatte.



Analyse:

1) 0,1610 g Substanz gaben 0,41985 $CO_2$ und 0,0650 $H_2O$,
2) 0,2775 g Substanz gaben 0,7322 $CO_2$ und 0,1134 $H_2O$,
3) 0,2247 g Substanz gaben 0,5913 $CO_2$ und 0,09153 $H_2O$,
4) 0,3654 g Substanz gaben 34 ccm N bei 12,3° und 762 mm.
5) 0,2663 g Substanz gaben 0,2483 $BaSO_4$,

| berechnet für $C_{30}H_{22}N_4S_2$ | | gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C | 71,71 | 71,12 | 71,96 | 71,76 | — | — |
| H | 4,38 | 4,48 | 4,54 | 4,52 | — | — |
| N | 11,15 | — | — | — | 11,18 | — |
| S | 12,74 | — | — | — | — | 12,80 |

## IX. Oxydation des Thioharnstoffcondensationsproduktes mit Kaliumpermanganat.

Während ich noch mit diesen Oxydationen beschäftigt war, kam mir eine Abhandlung von L. Storch[1]) zu Gesicht betitelt: „Zur Constitution des Thioharnstoffs."

Storch glaubte durch Oxydationsversuche des Thioharnstoffs entscheiden zu können, ob diesem die Thiocarbaminsäureamid- oder Thiocarbaminsäureimid-Formel zukomme, da im letzteren Falle der Thioharnstoff sich Oxydationsmitteln gegenüber verhalten würde, wie ein Mercaptan und je nach Umständen ein Disulfid oder vielleicht eine Sulfosäure geben würde.

Wie die interessanten Arbeiten Storch's zeigen, ist es ihm geglückt ein Disulfid zu erhalten, dagegen ist der Versuch die als weiteres Oxydationsprodukt auftretende Sulfosäure zu fassen ihm einstweilen nicht gelungen, wahrscheinlich infolge der leichten Zersetzbarkeit derselben.

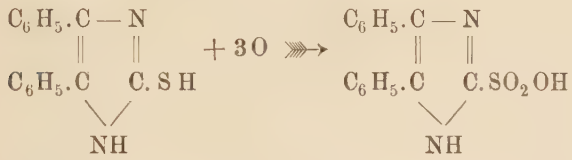
Von demselben Gedanken ausgehend wie Storch hatte ich die Oxydation des $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrats unternommen. Dabei entstand nicht nur das Disulfid, welches ich bereits durch Einwirkung von Jod auf die Natrium-

1) Monatshefte f. Ch. 11, 452 (1890).

verbindung des $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat's erhalten hatte, sondern ich gelangte durch weitere Oxydation dieses Disulfid's zu einer beständigen Sulfosäure.

Wegen der Löslichkeit des $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat's in Natronlauge lag es sehr nahe, die Oxydation zunächst mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vorzunehmen. — Damit die Reaktion nicht zu heftig werden konnte, arbeitete ich in ziemlich grosser Verdünnung.

Bei dem ersten Versuche legte ich dem Mengenverhältnisse folgende Gleichung zu Grunde:



und wandte daher auf ein Molekül $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat zwei Moleküle $KMnO_4$ an, was drei Atomen Sauerstoff gleichkam.

20 g Substanz wurden in zwei Liter 2 procentiger Natronlauge in der Hitze am Rückflusskühler gelöst. Nach dem Erkalten liess ich zu der alkalischen Lösung aus einem Tropftrichter 25 g Kaliumpermanganat, gelöst in 750 g Wasser, allmählich zufliessen.

Die Oxydation vollzog sich unter rascher Entfärbung des Permanganats, doch ohne wesentliche Temperaturerhöhung. Nachdem unter stetem Umschütteln alles Permanganat zugegeben war, liess ich bis zur vollständigen Entfärbung noch einige Zeit stehen. Hierauf wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt und das alkalische Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt.

Es schied sich jetzt das Oxydationsprodukt in Form

kleiner, schwach gelblich gefärbter Nädelchen aus, welche abfiltrirt wurden. Beim Eindampfen des Filtrates im Vacuum schied sich noch ein weiterer Teil des Oxydationsproduktes ab. Dieses wurde zunächst mit Wasser ausgewaschen und dann in 70 procentigem Alkohol gelöst.

Aus der Lösung, welche saure Reaktion zeigte, schied sich das Oxydationsprodukt in kleinen, schwach gelblich gefärbten Nädelchen ab, die gegen 271° unter Zersetzung schmolzen.

Da sich herausstellte, dass der Substanz die schwach gelbliche Farbe nur durch eine Verunreinigung gegeben war, so wurde nochmals unter Zuthun von etwas Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Jetzt schied sich das Oxydationsprodukt in rein weissen Nadeln aus, die bei 271° bis 273° schmolzen.

Wie die Analyse zeigte, war dieser Körper die von mir erwartete Sulfosäure, also eine $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfosäure.

Die ersten Analysen dieser Substanz gaben mir allerdings nicht die richtigen Zahlenwerte, bis ich die Beobachtung machte, dass die Kryställchen bei längerem Aufbewahren im Exsiccator ihr glänzendes Aussehen verloren.

Diese Erscheinung sprach für ein Vorhandensein von Krystallwasser- oder Krystallalkohol in dem ursprünglichen Produkte. Es wurde daher eine bestimmte Menge frisch dargestellter, lufttrockner Substanz im Trockenschranke bis zur Gewichtsconstanz auf 120° erhitzt.

Hierbei verloren: 2,6377 g Substanz 0,1574 $H_2O$.

| Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2SO_3 + H_2O$ | gefunden |
|---|---|
| 5,66 % | 5,97 % |

Folglich krystallisirt obige Sulfosäure mit einem Molekül Krystallwasser.

Die vom Krystallwasser befreite Substanz ergab bei der Analyse auf die Formel $C_{15}H_{12}N_2SO_3$ gut stimmende Werte:

1) 0,2504 g Substanz gaben 0,5534 $CO_2$ und 0,0894 $H_2O$,
2) 0,21785 g Substanz gaben 0,4811 $CO_2$ und 0,07917 $H_2O$,
3) 0,34155 g Substanz gaben 26,65 ccm N bei 11,5° und 762,5 mm,
4) 0,2199 g Substanz gaben 0,1673 $BaSO_4$.

| berechnet für $C_{15}H_{12}N_2SO_3$ | | gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| C | 60,00 | 60,27 | 60,23 | — | — |
| H | 4,00 | 3,97 | 4,03 | — | — |
| N | 9,33 | — | — | 9,47 | — |
| S | 10,66 | — | — | — | 10,45 |

Die Sulfosäure ist sehr beständig; ein Versuch, dieselbe mit Salzsäure zu spalten misslang, trotzdem ich sie mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 180° bis 200° erhitzte.

Die Säure liefert beständige Salze; es sei hier nur das Kaliumsalz erwähnt und dessen Gewinnung in Folgendem beschrieben:

4 g Sulfosäure wurden mit 80 g Wasser und der berechneten Menge festen Kali's: 0,6 g (gleich einem Molekül) am Rückflusskühler bis zur Lösung erwärmt. Letztere reagierte neutral und schied nach dem Erkalten das Kaliumsalz der $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfosäure in kleinen, weissen Kryställchen ab.

Wie ich bereits erwähnt habe, musste, nachdem ich die Sulfosäure erhalten hatte, es mir auch gelingen ein Disulfid

auf dem Wege der Oxydation zu fassen, da es feststeht, dass bei der Oxydation der Mercaptane zunächst Disulfide und erst bei weiterer Oxydation Sulfosäuren gebildet werden.

10 g $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat wurden in 500 ccm 3-procentiger Natronlauge gelöst. Hierzu gab ich aus einem Tropftrichter 2,1 g Kaliumpermanganat (gleich einem halben Atom Sauerstoff), in 250 g Wasser gelöst, ganz langsam zu, indem ich beständig dabei umschüttelte.

Sobald alles Permanganat entfärbt war, wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt. Da das Disulfid weder in Wasser noch in Natronlauge löslich ist, so musste mit dem ausgeschiedenen Braunstein auch das Disulfid auf dem Filter zurückgeblieben sein. Dieser Rückstand wurde daher mit Alkohol mehrere Male ausgekocht, wodurch das gebildete Disulfid in Lösung ging. Der gelb gefärbte Alkohol wurde abfiltrirt und schieden sich aus diesem nach dem Erkalten dieselben intensiv gelb gefärbten Nadeln aus, wie ich solche bereits früher aus der Natriumverbindung des $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat's mit Jod erhalten hatte.

Beide Produkte erwiesen sich als vollkommen identisch.

Nach diesem Ergebnisse lässt sich nunmehr für die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat beziehungsweise für die dabei stattfindende Entwicklung von schwefliger Säure leicht eine Erklärung finden, da auf Mercaptane bekanntlich conc. Schwefelsäure oxydirend einwirkt, indem Disulfide gebildet werden und die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduciert wird.

## Oxydation des Harnstoffcondensationsproduktes mit Kaliumpermanganat.

Veranlassung zu diesem Versuche gab mir die Stellungsfrage des einen Wasserstoffatoms, welches bei der Conden-

sation entweder am Stickstoff oder am Kohlenstoff geblieben sein konnte.

Ich glaubte, wenn dem Condensationskörper folgende Atomgruppirung zukam:

$$\begin{array}{l} -CH- \\ \quad | \\ -C\ = \end{array}$$

durch Oxydation mit einem Atom Sauerstoff zu einem Körper folgender Constitution zu gelangen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C(OH)-NH \\ \qquad\qquad\quad \diagdown CO \\ C_6H_5.C\ =\!=\ N \end{array}$$

15 g Substanz wurden mit 2,5 Liter 5-procentiger Natronlauge am Rückflusskühler gekocht, wodurch der weitaus grösste Teil gelöst wurde. Nach einigem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit alsbald zu einer weissen voluminösen Masse. Zu dieser fügte ich unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 6,75 g Kaliumpermanganat (gleich einem Atom Sauerstoff) in 250 g Wasser. Da noch eine schwache Grünfärbung bestehen blieb, setzte ich ein wenig Alkohol zu und erwärmte gelinde auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfärbung. Vom ausgeschiedenen Braunstein wurde abfiltrirt, und das Filtrat bis zur sauren Reaktion mit verdünnter Salzsäure versetzt. Schon jetzt fiel ein Teil des Oxydationsproduktes in weissen Flocken aus. Der übrige Teil wurde durch Ausschütteln mit Aether gewonnen und schied sich nach dem Verdunsten desselben in Form kleiner weisser Nädelchen aus. Beide Produkte wurden vereinigt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Substanz schmolz schon in kochendem Wasser, bevor sie sich auflöste,

und die entweichenden Wasserdämpfe zeigten einen eigentümlich scharfen Geruch, sowie saure Reaktion. Aus der erkalteten, wässerigen Lösung schied sich das Oxydationsprodukt in glänzenden, blattartigen Nadeln aus.

Diese schmolzen bei 120°, was mich veranlasste, das Oxydationsprodukt für Benzoesäure zu halten. Auffallend war aber, dass bei weiterem Erhitzen sich die geschmolzene Flüssigkeit intensiv rot färbte.

Letztere Eigenschaft, sowie das Auftreten einer dunkelroten Färbung beim Betupfen obiger Krystalle mit conc. Schwefelsäure deuteten auf Anwesenheit von Benzilsäure.

Einen Gehalt an Stickstoff ergab die Substanz nicht mehr.

Analyse:

0,2284 g Substanz gaben 0,5831 $CO_2$ und 0.1046 $H_2O$.

| | berechnet für | | gefunden |
|---|---|---|---|
| | Benzoesäure $C_7H_6O_2$ | Benzilsäure $C_{14}H_{12}O_3$ | |
| C | 68,83 | 73,68 | 69,62 |
| H | 4,91 | 5,26 | 5,08 |

Wie die Verbrennung zeigt, bestanden obige Krystalle wohl zum grössten Teil aus Benzoesäure neben kleinen Mengen von Benzilsäure. Zur Trennung dieser beiden Säuren unterwarf ich das Oxydationsprodukt der Destillation mit Wasserdämpfen. Hierbei blieb die Benzilsäure vom Schmelzpunkt 150° zurück, während Benzoesäure mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigte.

Durch die Oxydation des Harnstoffcondensationsproduktes in alkalischer Lösung war demnach eine vollständige Spal-

tung des Ringes eingetreten. Eine Schlussfolgerung für die Stellung des einen Wasserstoffatomes war aus dem Verlauf dieser Reaktion nicht zu ziehen.

### IX. b. Oxydation des Thioharnstoffcondensationsproduktes mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Es war wohl vorauszusehen, dass bei der Einwirkung eines so energischen Oxydationsmittels wie Kaliumdichromat und Schwefelsäure ich nicht zu denselben Resultaten kommen würde, wie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, was auch der gemachte Versuch bestätigte.

10 g Substanz wurden mit 30 g Kaliumdichromat innig im Mörser verrieben, dann in einen geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht und mit 50 g Wasser angeschüttelt. Hierzu liess ich 50 g concentrirte Schwefelsäure langsam zuträufeln. Nachdem diese zugegeben war, setzte ich den Kolben in Eiswasser und überliess die Reaktion einige Zeit sich selbst. — Es ist durchaus notwendig, den Kolben abzukühlen, da andernfalls eine plötzliche, zu heftige Reaktion eintreten kann und hierdurch die Oxydation zu weit geführt wird.

Nach Verlauf einer halben Stunde wurde der Inhalt des Kolbens, der nun eine grünbraune Farbe angenommen hatte und dick, breiartig geworden war, mit mehr Wasser verdünnt. Dann wurde abfiltrirt und der Rückstand einige Male mit Wasser ausgewaschen, bis alle überschüssige Schwefelsäure und unzersetztes Kaliumdichromat entfernt waren.

Den krümeligen, gelblich gefärbten Rückstand reinigt man am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Aus diesem scheidet sich das Oxydationsprodukt in feinen, mehr oder weniger verfilzten, weissen Nädelchen

aus, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind. (1 g Substanz löst sich in etwa 500 ccm siedendem 96-procentigem Alkohol.) Das Produkt ist indifferent gegen verdünnte Säuren und Alkalien.

Der Schmelzpunkt liegt bei 202° bis 203°, doch beobachtete ich, dass bei dieser Temperatur eine gleichzeitige Zersetzung der Substanz stattfand. Es stiegen in der Schmelze kleine Gasbläschen auf und entwickelte sich ein starker Geruch nach Benzonitril.

Bei der nun vorgenommenen qualitativen Untersuchung zeigte dieses Oxydationsprodukt wohl noch einen Gehalt an Stickstoff, gab aber keine Schwefelreaktion mehr. Mithin war der Schwefel herausoxydirt worden.

Näheren Aufschluss über die Zusammensetzung dieser Substanz musste ich zunächst von einer quantitativen Bestimmung erwarten.

Hierbei gaben:

1) 0,1881 g Substanz 0,4642 $CO_2$ und 0,08265 $H_2O$,
2) 0,3475 g Substanz 0,85805 $CO_2$ und 0,1441 $H_2O$,
3) 0,22075 g Substanz 20 ccm N bei 21,4° und 754 mm.

Diese Analyse führte zur empirischen Formel $C_{15}H_{12}N_2O_3$.

| berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$ | | gefunden 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| C | 67,16 | 67,30 | 67,34 | — |
| H | 4,47 | 4,88 | 4,60 | — |
| N | 10,45 | — | — | 10,70 |

Nehme ich diesen Werten gemäss folgende Constitutionsformel an:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO-N \\ \qquad\qquad \gg C.OH \\ C_6H_5.CO-NH \end{array}$$

so wäre die Oxydation in folgendem Sinne verlaufen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C-N \\ \quad\| \quad\| \\ C_6H_5.C \quad C.SH + 5O + H_2O = \\ \quad\diagdown\diagup \\ \quad NH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO-N \\ \qquad\qquad \gg C.OH + H_2SO_4 \\ C_6H_5.CO-NH \end{array}$$

Es hätte demnach bei obiger Reaktion nicht nur eine vollständige Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure stattgehabt, sondern auch zwischen den beiden Kohlenstoffatomen wäre die doppelte Bindung gelöst worden, vorausgesetzt, dass dem Condensationsprodukte wirklich die Atomgruppirung:

$$\begin{array}{l} -C- \\ \quad\| \\ -C- \end{array}$$

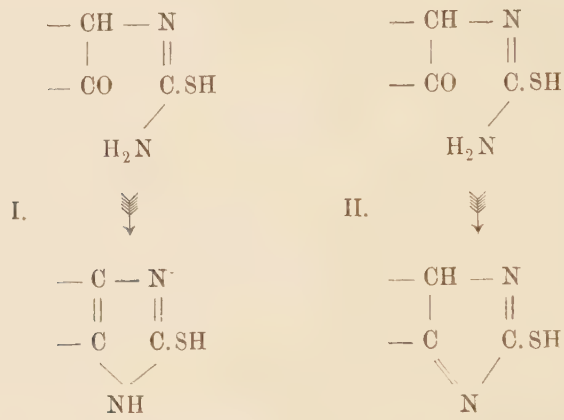
zukommt.

Aber gerade die glatte Oxydation der beiden Kohlenstoffatome zu „CO“ würde umgekehrt für das Vorhandensein einer doppelten Bindung zwischen denselben sprechen.

Nach meinen bisherigen Untersuchungen dürfte zur Genüge bewiesen sein, dass der Thioharnstoff bei der Condensation mit Benzoïn als unsymmetrisch construirt reagirt hat, so dass das Vorhandensein der Gruppirung:

$$\begin{array}{l} -N \\ \quad\| \\ \diagup C.SH \end{array}$$

ausser Zweifel steht. Nur frägt es sich noch, in welcher Weise der Austritt des zweiten Wassermoleküls erfolgt ist, für welchen es zwei Wege giebt:



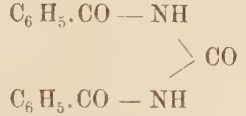

War der Austritt des Wassermoleküls nach Schema I erfolgt, so war eine Sprengung der doppelten Bindung und Oxydation der beiden Kohlenstoffatome zu „CO“ zu erwarten.

Anders hingegen würde sich ein Körper nach Schema II verhalten. Hier würde doch wohl zunächst das tertiär gebundene Wasserstoffatom zu Hydroxyl oxydirt werden und bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels vielleicht eine tiefergreifende Zersetzung statthaben; es würde aber nicht diese — C(OH) — Gruppe glatt in die CO-Gruppe übergeführt werden.

Kommt nun dem Oxydationsprodukte mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in der That obige Constitution zu, so ist in dem Condensationsproducte aus Benzoïn und Thioharnstoff eine doppelte Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen als bestehend anzunehmen.

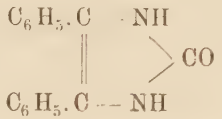
Das Oxydationsprodukt wäre dann als ein Isomeres des

symmetrischen Dibenzoylharnstoffs zu betrachten; letzterem kommt die Constitution



zu.

Dann aber müsste, wenn das Condensationsprodukt aus Benzoïn und Harnstoff wie folgt constituirt ist:



dieses durch Anwendung des gleichen Oxydationsverfahrens glatt in Dibenzoylharnstoff übergeführt werden, welcher bekannt ist und zuerst von E. Schmidt[1]), später von David Mc. Creath[2]) erhalten und näher untersucht worden ist.

## Oxydation des Harnstoffcondensationsproduktes mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Es wurde unter denselben Reaktionsbedingungen operirt, wie bei der Oxydation des $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat's.

10 g Substanz wurden mit 30 g Kaliumdichromat im Mörser innig verrieben, die Mischung in einen geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben gegeben, in diesem mit 50 g Wasser angeschüttelt und sodann 50 g concentrirte Schwefelsäure langsam zugefügt.

1) Journ. pr. Ch. [2] 5, 58.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1739 (1874).

Der Kolben ist nicht zu klein zu nehmen, weil, wenn die Reaktion einen zu stürmischen Charakter annimmt, ein starkes Aufschäumen stattfindet. Notwendig wird es darum auch, die Operation unter guter Eiskühlung vorzunehmen und die Schwefelsäure nur ganz allmählich zuträufeln zu lassen.

Nach vollendeter Oxydation wird der Inhalt des Kolbens alsbald dick und breiig; man verdünnt mit mehr Wasser und filtrirt. Den Rückstand wäscht man solange mit Wasser aus, als dasselbe noch gefärbt abfliesst. Die weitere Reinigung geschieht durch Krystallisation aus Alkohol.

Man erhält alsdann kleine, verfilzte, weisse Nädelchen, die vollkommen das Aussehen haben, wie das entsprechende Oxydationsprodukt des $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat's. Auch zeigen dieselben die gleiche Schwerlöslichkeit in Alkohol und liegt der Schmelzpunkt bei genau derselben Temperatur: bei 202° bis 203° beginnt die Schmelzung unter gleichzeitiger Zersetzung, Aufsteigen kleiner Gasbläschen und Entwicklung eines starken Geruchs nach Benzonitril.

Es zeigt dieser Versuch, dass sich merkwürdiger Weise durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure aus beiden Condensationskörpern das gleiche Endprodukt gebildet hatte.

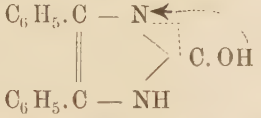
Dass nun dem Harnstoffcondensationsprodukte die Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C-N \\ \qquad\qquad > C.OH \\ C_6H_5.C-NH \end{array}$$

nicht zukommen kann, erhellt aus dessen vollständiger Indifferenz gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid.

Es bleibt sonach nur mehr die eine Möglichkeit, dass bei der Oxydation des $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat's

mit Kaliumdichromat gleichzeitig eine Verschiebung des einen Wasserstoffatoms stattgefunden hat, in folgendem Sinne:



Beide Oxydationsprodukte wären demnach der bereits bekannte symmetrische Dibenzoylharnstoff.

Meine mit den Oxydationsprodukten gemachten Beobachtungen stimmen jedoch nicht vollkommen überein mit den Angaben, die E. Schmidt und David Mc. Creath über Dibenzoylharnstoff machen.

Schmidt, welcher denselben nur in geringer Menge zur Verfügung hatte, gewann denselben beim Zusammenbringen von Phosgen mit Benzamid und beschreibt den Dibenzoylharnstoff: „als feine, seidenglänzende, verfilzte Nadeln, die in siedendem Alkohol leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren.“ Einen bestimmten Schmelzpunkt giebt er nicht an.

David Mc. Creath erhielt Dibenzoylharnstoff durch Digeriren von kohlensaurem Guanidin mit Benzoesäureanhydrid und giebt demselben einen Schmelzpunkt von 210°.

In allerneuester Zeit haben dann noch W. Buddeus[1]) und A. F. Hollemann[2]), ersterer durch Einwirkung von Natriumcyanamid mit einem Molekül Benzoylchlorid, letzterer durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf fulminursaures Quecksilber Dibenzoylharnstoff erhalten. Sie geben dessen Schmelzpunkt bei 197° an, welchen Hollemann gleichfalls konstatirt hat bei dem aus Guanidincarbonat und Benzoesäureanhydrid gewonnenen Produkte.

1) Jour. per. Chem. [2] 42, 46 (1890).

2) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 3744 (1890).

Eine bei der Schmelzung gleichzeitig stattfindende Zersetzung erwähnt nur Hollemann, ohne aber auf die Art derselben näher einzugehen.

Den starken Geruch nach Benzonitril aber, welchen ich beim Schmelzen der Oxydationsprodukte wahrgenommen hatte, erwähnt auffallender Weise Keiner der obigen Autoren. Diese Thatsache veranlasste mich, um die Identität meiner Oxydationsprodukte mit Dibenzoylharnstoff bestimmt festzustellen, die Darstellung des letzteren nach der von David Mc. Creath angegebenen Methode zu wiederholen.

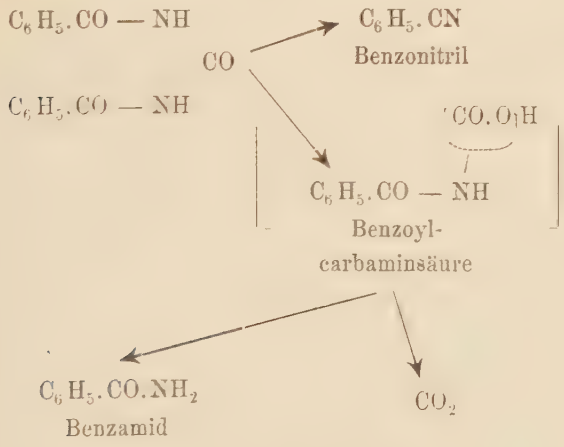
Im eingeschmolzenen Rohr erhitzte ich 10 g Benzoesäureanhydrid mit 5,5 g Guanidincarbonat mehrere Stunden im kochenden Wasserbade und verfuhr dann mit dem so erhaltenen Produkte auf die von Creath angegebene Weise: wusch mit siedendem Wasser aus und krystallisirte mehrere Male aus Alkohol um. Der so gewonnene Dibenzoylharnstoff stellt feine, verfilzte Nädelchen dar, die meinen oben erhaltenen Oxydationsprodukten ganz gleich sahen, auch betreff des Schmelzpunktes meine oben gemachten Angaben in jeder Beziehung bestätigten. Dieser Dibenzoylharnstoff begann ebenfalls bei 202° bis 203° zu schmelzen unter Zersetzung und Entwicklung des Geruchs nach Benzonitril.

Mithin war die Identität der beiden Oxydationsprodukte mit Dibenzoylharnstoff klar erwiesen. Um aber einen genaueren Einblick in die Zersetzung des Dibenzoylharnstoff's beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt zu gewinnen, unterwarf ich eine grössere Menge desselben der trocknen Destillation.

5 g Dibenzoylharnstoff wurden im Metallbad auf eine Temperatur von 205° bis 210° erhitzt. Hierbei entwich zunächst Kohlensäure, die in Barytwasser aufgefangen wurde; fast gleichzeitig destillirte eine nach Benzonitril riechende Flüssigkeit über, während ein fester Körper zurückblieb.

Dass das Destillat reines Benzonitril war, konnte durch den bei 191° liegenden Siedepunkt nachgewiesen werden. Der im Fraktionskölbchen gebliebene Rückstand wurde in heissem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten und teilweisen Verdunsten dieser Lösung schieden sich kleine, blattartige Kryställchen aus, die genau den Schmelzpunkt des Benzamid's (130°) zeigten.

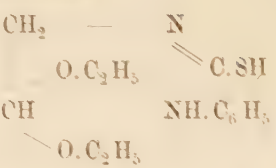
Es war also bei der Temperatur von 205° bis 210° der Dibenzoylharnstoff glatt gespalten worden in: Kohlensäure, Benzonitril und Benzamid. Man kann sich diese Zersetzung so verlaufend denken, dass zuerst Benzoylcarbaminsäure neben Benzonitril entsteht, erstere dann wieder weiter gespalten wird in Kohlensäure und Benzamid:




Als ich meine Arbeiten soweit abgeschlossen hatte, stiess ich bei Durchsicht der Litteratur über Glyoxaline auf eine Abhandlung von A. Wohl und W. Marckwald[1]) betitelt: „Ueber Condensationsprodukte aus Amidoacetalen."

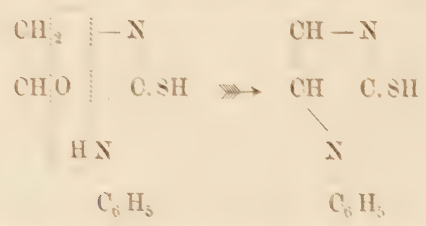
1) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 568, 1353 (1889).

Diese beiden Autoren sind durch Condensation von Acetalylphenylthioharnstoff:



mit Hülfe von Schwefelsäure ebenfalls zu einem Glyoxalin-*u*-sulfhydrat gelangt.

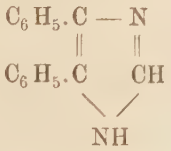
Den Verlauf der Condensation deuten Wohl und Marckwald so: dass sich zunächst durch die Einwirkung von Schwefelsäure Alkohol abspaltet, und dann die gebildete Aldehydgruppe unter Wasserabspaltung in Reaktion tritt:



Wohl und Marckwald bezeichnen diesen Körper als ein: „*r*-Phenyl-imidazolyl-*u*-Mercaptan". Auch sie erhielten durch Einwirkung von einem Molekül Jodmethyl auf dieses Produkt ein glattes Additionsprodukt und durch Spaltung des letzteren mit verdünntem Alkali eine Methylbase. Diese aber unterscheidet sich von dem *u*-*r*-Diphenylglyoxalin-*u*-methylsulfid dadurch, dass sie mit Kali im Silbertigel verschmolzen kein Mercaptan entwickelt. Oxydationen haben Wohl und Marckwald nur mit Salpetersäure unternommen, kamen aber auf diesem Wege nicht zu einer Sulfosäure, welche sie beabsichtigten zu gewinnen, sondern direkt zu einem monophenylirten Glyoxalin, indem bei dieser Reaktion merkwürdiger Weise der Schwefel glatt herausoxydirt wurde.

Oxydationsversuche mit Salpetersäure hatte ich nicht unternommen, da ich glaubte, hierdurch nur zu dem Disulfid und der Sulfosäure zu gelangen, die ich bereits auf anderem Wege gewonnen hatte. Ich nahm daher noch nachträglich die Einwirkung von Salpetersäure auf das $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat vor.

Verlief hier die Reaktion in analoger Weise wie bei $\nu$ Phenyl-imidazolyl-$\mu$-Mercaptan, so musste ich ein $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin erhalten:



welches bekannt und von Japp[1]) zuerst dargestellt worden ist.

10 g $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat wurden mit 30 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,400 gemischt.

Schon in der Kälte färbte sich die Substanz alsbald intensiv gelb unter Aufblähung und Entwicklung rotbrauner Dämpfe. Es schien sich zunächst Disulfid zu bilden.

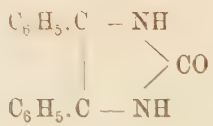
Hierauf wurde nach Angabe von Wohl und Marckwald auf dem Wasserbade so lange digerirt, bis Lösung eintrat, was nach Verlauf von 2 bis 3 Stunden erreicht war. Doch schwamm auf der schwach gelblichen Lösung eine beträchtliche Menge eines bräunlich-gelben Oels, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit zu einer hellgelben, krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde von der Flüssigkeit getrennt und letztere mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Es entwickelte sich Ammoniak und in ganz geringer Menge schied sich eine rotbraune Substanz

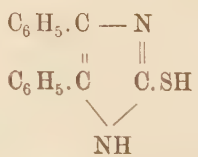
1) Soc. 51, 558.

aus, welche ich jedoch nicht weiter berücksichtigte. Die Abspaltung von Ammoniak berechtigte mich aber schon zu der Annahme, dass eine Spaltung des Ringes vorgegangen war. Es hatte sich salpetersaures Ammonium gebildet, welches durch das überschüssige Alkali zersetzt wurde. Die feste, gelbe Masse, welche das Hauptreaktionsprodukt darstellte, löste sich leicht in heissem Alkohol, und es schieden sich aus dieser Lösung nach dem Erkalten lange, schwach gelb gefärbte Nadeln aus, welche bei 90° schmolzen und sich als Benzil identificieren liessen. — Hier war demnach die Oxydation mit Salpetersäure nicht so glatt verlaufen, wie bei dem *p*-Phenyl-imidazolyl-$\mu$-Mercaptan. Vielleicht ist es der Ersatz des Imidwasserstoff's durch Phenyl und Alkyle, welcher den Glyoxalin- oder Imidazol-Ring gegen Salpetersäure beständiger macht.

---

Fasse ich nun die Resultate meiner Arbeit zusammen, so glaube ich durch dieselben in hinreichender Weise für die Condensationsprodukte aus Benzoïn mit Harnstoff und Thioharnstoff die beiden folgenden Constitutionen erwiesen zu haben:





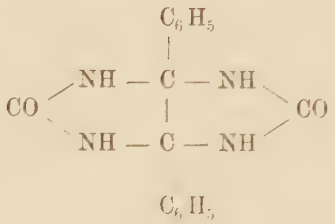
Man erhält also durch Condensation von Benzoïn mit Thioharnstoff:

„$\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat“

und durch Condensation von Benzoïn mit Harnstoff:

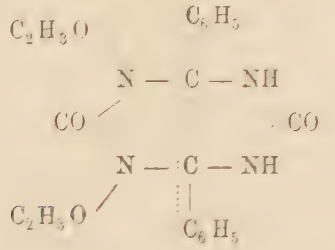
„Diphenylacetylenmonureïn“.

Was letztere Nomenklatur anbetrifft, so schliesse ich mich hier dem Vorgange A. Angeli's[1]) an, der dem Condensationsprodukte aus 2 Molekülen Harnstoff und einem Moleküle Benzil:



den Namen: „Diphenylacetylendiureïn" giebt.

Bei eingehender Durchsicht der Angeli'schen Abhandlung fand ich, dass schon Angeli obiges Diphenylacetylenmonureïn unter Händen gehabt haben könnte. Als Angeli nämlich Diphenylacetylendiureïn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im eingeschmolzenen Rohr auf 140° erhitzte, erhielt er ein Diacetyldiphenylacetylendiureïn, welchem er folgende Constitution zuerteilt:



Dadurch, dass Angeli bei dieser Reaktion die Temperatur von 140° auf 240° steigerte, gewann er einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{15}H_{12}N_2O$ und „ver-

1) Gazz. chim. XIX, 563 (1889).

mutet“ Angeli dessen Bildung herbeigeführt durch eine Spaltung des Diacetyldiphenylacetylendiureïn's in der oben im Schema mit punktirter Linie bezeichneten Weise.

Dieser Körper besässe alsdann dieselbe Constitution wie das Condensationsprodukt aus Benzoïn und Harnstoff.

Die kurzen Angaben, die Angeli über den fraglichen Körper macht, sprechen für die Identität beider Produkte. Er beschreibt denselben als kleine, weisse Nädelchen, die bei 310° noch nicht schmelzen und deren alkoholische Lösung violett fluorescirt.

Zur besseren Uebersicht der in vorstehender Arbeit beschriebenen Versuche halte ich es für zweckmässig deren Resultate zum Schlusse in Kürze zusammenzustellen.

I. Man erhält durch Condensation

a) von Benzoïn und Thioharnstoff:

„$\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat“

b) von Benzoïn und Harnstoff:

„Diphenylacetylenmonureïn“

c) von Anisoïn und Thioharnstoff:

„$\alpha$-$\beta$-Dianisylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat“

d) von Anisoïn und Harnstoff:

„Dianisylacetylenmonureïn“.

II. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat bildet sich zunächst unter Entwicklung von „schwefliger Säure“ das entsprechende Disulfid.

Jedoch war es nicht möglich aus dem Reaktionsprodukt das Disulfid als solches zu fassen, da die im Ueberschuss vorhandene Schwefelsäure tiefer einzugreifen scheint.

III. $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat löst sich in heisser Natronlauge, und es scheidet sich nach dem Erkalten dieser Lösung das

Natriumsalz

des $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat's ab.

IV. $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat addirt glatt und schon in der Kälte ein Molekül Jodmethyl unter Bildung von:

„jodwasserstoffsaurem $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-methylsulfid."

V. In gleicher Weise wirkt Jodaethyl auf $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat ein, und es bildet sich

„jodwasserstoffsaures $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-aethylsulfid."

VI. Durch Alkali oder schon durch Wasser werden die unter IV und V erwähnten jodwasserstoffsauren Salze gespalten in Jodwasserstoffsäure und

„$\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-methylsulfid",

beziehungsweise

„$\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-aethylsulfid".

VII. Lässt man Jodmethyl auf die Natriumverbindung des $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrats einwirken, so erhält man direkt:

„$\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-methylsulfid".

VIII. Durch Einwirkung von Jod in alkoholischer Lösung auf das Natriumsalz des $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrats entsteht:

„$\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin$\mu$disulfid".

IX. a) Bei vorsichtiger Oxydation des $\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin $\mu$-sulfhydrats mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man zunächst:

„$\alpha$-$\beta$-Diphenylglyoxalin-$\mu$-disulfid".

Durch weitere Oxydation dieses Disulfids entsteht:
„α-β-Diphenylglyoxalin-μ-sulfosäure".

b) Oxydirt man Diphenylacetylenmonureïn vorsichtig mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, so wird der Ring gespalten, und es bildet sich neben kleinen Mengen Benzilsäure: „Benzoesäure".

c) Wendet man als Oxydationsmittel Kaliumdichromat und Schwefelsäure an, so erhält man sowohl aus α-β-Diphenylglyoxalin μ-sulfhydrat als auch aus Diphenylacetylenmonureïn:
„Dibenzoylharnstoff".

Dibenzoylharnstoff wird durch Erhitzen auf 200° bis 205° glatt gespalten in Kohlensäure, Benzonitril und Benzamid.

d) Oxydirt man α-β-Diphenylglyoxalin-μ-sulfhydrat mit verdünnter Salpetersäure, so entsteht zuerst das Disulfid, aber bei weiterer Einwirkung wird der Glyoxalin-Ring gespalten unter Bildung von: „Benzil".

---

Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Aug. Kekulé, insbesondere Herrn Prof. Dr. Rich. Anschütz, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, spreche ich für die vielseitige Anregung, die mir von ihnen während meines Studiums zu Teil geworden, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.